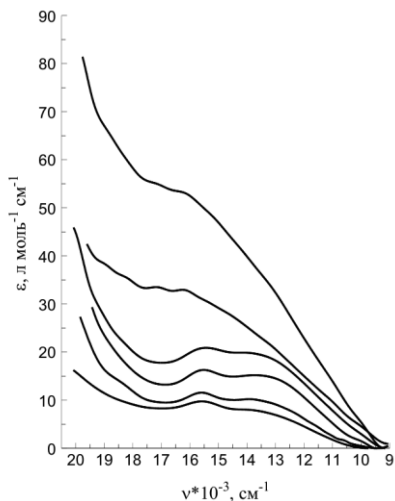


литературе показывает, что ЭСП, представленные на рисунке аналогичны спектрам поглощения, отнесённым в работах [1-2] к чисто хлоридному иону вольфрама WCl_6^{2-} .



Влияние температуры на ЭСП продуктов анодного растворения вольфрама в расплаве эвтектической смеси NaCl-CsCl.
Температура (снизу вверх), °C: 550, 600, 650, 750, 800, 850).

1. Хохряков А.А., Михалева М.В., Молчанов А.М. и др. ИК-спектры системы CsCl-Cs₂WCl₆-WO₃ при различных отношениях O/W в твердом и расплавленном состояниях // Расплавы. 2006. № 1. С. 59–64.

2. Danilov D.A., Volkovich V.A., Vasin B.D. et al. Tungsten chemistry in alkali chloride melts // Z. Naturforsch. 2007. V. 62a, № 12. P. 739–744.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Иванов А.Б., Поскряков Д.А., Волкович В.А., Подласова К.О.

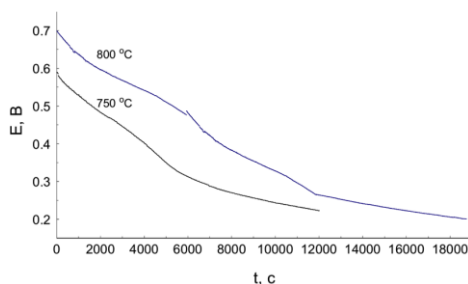
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В литературе ограничены данные об электродных потенциалах W в хлоридных расплавах. Ранее [1] было показано, что W в расплаве NaCl-KCl присутствует в равновесии с металлом в виде ионов степеней окисления +4 и +5. На основании анализа экспериментальных данных авторами [1] были рассчитаны величины условных стандартных элек-

тродных потенциалов вольфрама W^{4+}/W и W^{5+}/W , а также окислительно-восстановительного потенциала W^{5+}/W^{4+} . В смешанных хлоридно-фторидных расплавах в контакте с металлическим W также присутствуют ионы различных степеней окисления. Ранее это было показано на примере расплава KCl-KF в работе [2].

В данной работе были проведены потенциометрические измерения в вольфрамсодержащих расплавах на основе эвтектических смесей NaCl-CsCl и NaCl-KCl-CsCl. Вольфрам в расплав задавали анодным растворением металла. В процессе выдержки величина электродного потенциала смещалась в отрицательную область, пример изменения потенциала во времени представлен на рисунке. Скорость, с которой происходило изменение величины электродного потенциала, постепенно снижалась, однако даже после 3-5 часовой выдержки в ряде случаев окончательной стабилизации потенциала не происходило.

В работе [3] описана методика которая была использована для расчёта величин условных стандартных потенциалов металлов, находящихся в равновесии с ионами двух степеней окисления. Для расплава NaCl-2CsCl получены следующие значения величин условного стандартного потенциала W^{4+}/W : $-1,105 \pm 0,041$ В (600 °C); $-1,119 \pm 0,046$ В (700 °C) и $-1,146 \pm 0,047$ В (750 °C). Полученные значения потенциалов смещены в отрицательную область, по сравнению с имеющимися в литературе значениями для расплавов на основе эквимольной смеси хлоридов натрия и калия.



Изменение потенциала вольфрамового электрода во времени после завершения процесса анодного растворения. Электролит – NaCl-CsCl, температура – 750 и 800 °C, электрод сравнения Ag/AgCl (1 мол. % в NaCl-CsCl)

1. Школьников С.Н. Равновесные потенциалы вольфрама в расплаве хлоридов калия и натрия // Журн. приклад. химии. 1973. № 46(9). С. 1918–1921.

2. Виноградов А.М. Равновесные потенциалы вольфрама в расплаве $KCl - KF - WCl_6$ // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1981. № 5.

3. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОГО ТИПА В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БУТАНДИОЛА-1,4

Чичигина Я.М., Киселев С.А.

Тюменский государственный университет
625003, Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Четвертичные аммонийные соли являются эффективными катализаторами реакции О-алкилирования диолов аллилхлоридом в условиях межфазного катализа. Они способствуют переносу алколюлят-иона в органическую фазу в составе ионного комплекса с четвертичным аммонийным катионом. Поверхностно-активные свойства аммонийных солей делают возможным протекание реакции на поверхности раздела фаз. Однако на ПРФ возможен перенос гидроксид-иона, в результате чего происходит гидролиз алкилирующего агента. В связи с этим возникает необходимость в поиске новых систем, обладающих более высокой каталитической активностью и селективностью.

Гетероциклические N-оксиды отвечает данным требованиям, отличаясь высокой эффективностью в ряде реакций. Однако их слабая поверхностная активность приводит к дополнительным энергетическим затратам для преодоления ПРФ. Кроме того, они частично локализуются в водной фазе, где не проявляют каталитической активности, что приводит к повышению расхода катализатора. Поэтому представляется целесообразным исследовать каталитическую активность данного типа катализаторов в присутствии аммонийных солей, способствующих образованию ПРФ и высаливанию N-оксидов в органическую фазу.

В настоящей работе изучена реакция алкилирования бутандиола-1,4 аллилхлоридом в двухфазной системе - органическая фаза (ОФ) / водный раствор щелочи (ВФ) в присутствии смеси катализаторов межфазного переноса бромид тетрабутиламмония (ТБАБ) и N-оксид пиридина (PNO). Исследование проводилось в 2 вариантах: а) при постоянной концентрации PNO (0,018 моль/л) увеличивали концентрацию ТБАБ, б) при постоянной концентрации ТБАБ (0,17 моль/л) увеличивали концентрацию PNO.